



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

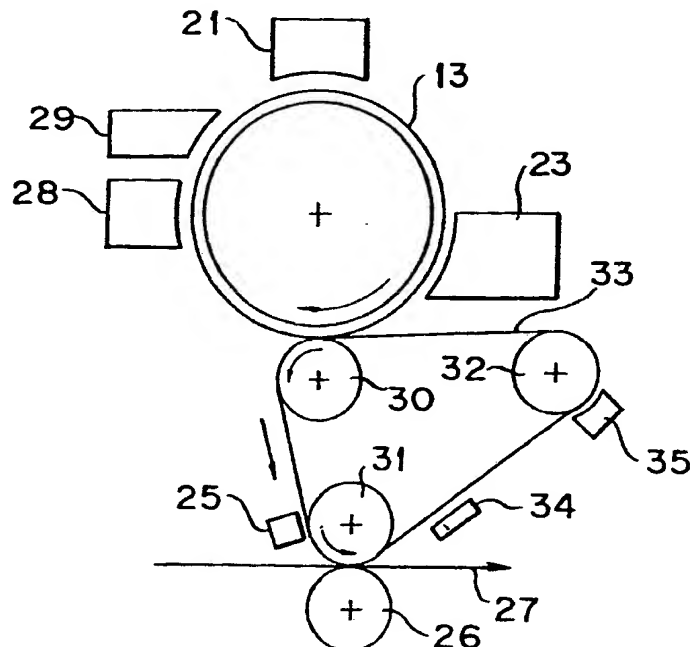
(51) 国際特許分類 <sup>3</sup> G03G 5/08, 15/16, 15/20	A1	(11) 国際公開 号 WO 83/ 01127 (43) 国際公開日 1983年3月31日 (31. 03. 83)
(21) 国際出願 号 PCT / JP82 / 00392 (22) 国際出願日 1982年9月28日 (28. 09. 82) (31) 優先権主張番号 特願昭56-154568 特願昭56-162744 (32) 優先日 1981年9月28日 (28. 09. 81) 1981年10月14日 (14. 10. 81) (33) 優先権主張国 JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 小西六写真工業株式会社 (KONISHIROKU PHOTO INDUSTRY CO., LTD.) [JP / JP] 〒160 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 松崎正年 (MATSUZAKI, Masatoshi) [JP / JP] 明官 功 (MYOKAWA, Isao) [JP / JP] 嶋 敏男 (SHIMA, Tetsuo) [JP / JP] 樽見紀俊 (TAKUMI, Noriyoshi) [JP / JP] 山崎敏規 (YAMAZAKI, Toshinori) [JP / JP] 〒192 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 津田 豪 (TSUKUNI, Hajime) 〒107 東京都港区赤坂2丁目10番8号 第一信和ビル DE, US. (81) 指定国 添付公開書類 国際調査報告書		

## (54) Title: IMAGE FORMATION METHOD

(54) 発明の名称 画像形成方法

## (57) Abstract

An image formation method which has the steps of forming a toner image on an image carrier (11) having an amorphous silicon layer as a constituent, transferring the toner image onto an intermediate transfer unit (33) to form a primary transfer image, and thermally transferring the image to another transfer unit (27) to form a secondary transfer image, thereby always enabling the formation of a stable, clear copy image with a high transfer efficiency irrespective of the ambient temperature and humidity.



## (57) 要約

アモルファスシリコン層を構成要素とする像支持体(11)上にトナー像を形成し、当該トナー像を中間転写体(33)に転写して一次転写像を形成し、当該転写像を別の転写体(27)に熱転写して二次転写像を形成することにより、転写効率が高く、かつ、外気の温度、湿度の影響を受けず、常に安定した鮮明な複写像を形成することを可能とした画像形成方法

# 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公報される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT	オーストリア	KP	朝鮮民主主義人民共和国
AU	オーストラリア	LI	リヒテンシュタイン
BE	ベルギー	LK	スリランカ
BR	ブラジル	LU	ルクセンブルグ
CF	中央アフリカ共和国	MC	モナコ
CG	コンゴ	MG	マダガスカル
CH	スイス	ML	マリ
CN	カメルーン	NL	オランダ
DE	ドイツ	NO	ノルウェー
DK	デンマーク	RO	ルーマニア
FI	フィンランド	SE	スウェーデン
FR	フランス	SN	セネガル
GA	ガボン	SI	スロベニア
GP	グアドループ	TD	チュニジア
GR	ギリシャ	TO	トング
IE	アイルランド	US	米国

(1)

## 明 細 書

## 画像形成方法

## 〔技術分野〕

本発明は画像形成方法に関し、特に像支持体としてア  
5 モルファスシリコン層（以後 a-Si 層と称する）を有す  
る光導電性感光体を用い、当該感光体上に形成されたト  
ナー像を最終転写体に転写する前に中間転写体に転写す  
る工程を介在させるようにした画像形成方法に関する。

## 〔背景技術〕

10 従来、電子写真、静電記録、静電印刷等においては、  
像支持体上に形成された静電荷像をトナー現像し、得ら  
れたトナー像を転写紙等に静電的に転写し、これを熱定  
着するようにしている。

ところで電子写真等においてトナー像の形成に供せら  
15 れる現像剤としては、樹脂中にカーボンブラック等の着色  
剤を分散含有せしめたトナーとよばれる絶縁性材料の微  
粒子及び鉄、マグネタイト、フェライト等の強磁性キャ  
リア粒子とからなる二成分系現像剤と、上記強磁性材料  
の微粉末を樹脂中に分散含有する絶縁性又は導電性磁性  
20 トナーから成る一成分系現像剤とが知られている。

かかる現像剤のうち、絶縁性トナーを成分とする現像  
剤は主に粒子相互間又はキャリア粒子もしくは容器等と  
の摩擦帯電によつて、現像に必要な電荷をトナーに付与  
するようにしている。かかる摩擦帯電によつて生ずるト  
25 ナーの電荷は外気の湿度の影響を強く受け摩擦帯電量が

(2)

変動するため、安定したトナー像をうるためには外気湿度のきびしい制御が必要とされる。これに対して導電性トナーを成分とする現像剤は、摩擦帯電によりトナーに電荷を付与して現像するものではなく、像支持体上に形成された潜像電荷よりトナー上に誘起される誘導電荷の作用で現像するものであるため、定量性があり、かつ画質が良好で湿度の影響を受けにくいという利点がある。ところが転写工程を含む電子写真法において導電性のトナーから成るトナー像を静電的に転写した際、電気力線の乱れを生じ転写後の解像力が低下し実用上の問題を有するため、主として絶縁性トナーを成分とする現像剤が用いられてきた。そこで、絶縁性トナーを用いた現像剤であつても又導電性トナーを用いた現像剤であつてもよく、かつ外気の湿度に影響を受けない画像形成方法が望まれた。そこで例えば特公昭46-41679号公報及び特開昭49-78559号公報等において、中間転写体を用いる転写方法を含む画像形成方法が提案された。

この方法は、光導電性感光層上に一様な帯電及び像様の露光を施して静電荷像を形成するか、又は誘電体層上にビデオ信号を変換して得られる電気信号を付与して静電荷像を形成し、これを現像してトナー像を形成した後、中間転写体への一次転写を介して最終転写体へ熱的に二次転写され、同時に定着されるものである。

この方法においては従来の静電的転写手段を不用としているため導電性トナーを用いたとしても何等障害はな

- く、絶縁性トナーと同様に転写が可能であり、さらにはトナー像の二次元的及び三次元的な変形を伴うことなく、より効果的な転写が遂行される。又、この方法においても、前記像支持体がいわゆるマスターとして使用されるべき要請が大きいことはいうまでもないが、これを満足するためには像支持体に形成された静電荷像が十分に又容易に消去されなければならず、このため像支持体としては、導電性支持基体上に光導電性感光層を形成して成る感光体を用いることが便利である。
- 5
- 10 従来、斯かる感光体として、例えば、電子写真等においては、セレン蒸着膜、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電物質をバインダー樹脂中に分散して成る光導電層、ポリビニルカルバゾール、多環キノン染料、ピリリウム染料、ビスアゾ染料等の有機光導電物質を用いた
- 15 光導電層より成る感光層を有するものが用いられている。
- かくして従来の画像形成方法のもつ諸々の欠点が大巾に改良されるが、さらに下記の如き重大な欠点が残された。即ち、前記中間転写体上の一次転写像が転写紙等に再転写されて二次転写像が形成される際、加熱下に転写
- 20 定着される点にある。普通トナー像の定着は100～200℃の高温加熱により達成されるためトナー像を担持する中間転写体も同様に加熱される。二次転写工程を終了して一次転写工程に到達したときでも像支持体と接触する中間転写体の表面はなお70～80℃の高い温度
- 25 を保持しているのが通例である。例えば電子写真等に従

(4)

せられる上記感光体は、通常 60℃以上では性能変化を生ずることが知られており、当然上記中間転写体との接触により著しく性能が悪化することは避けられない。従つて、熱転写工程を含む画像形成方法を有利に実施する

5    ことができなかつた。

以上のような背景から、比較的耐熱性の大きい光導電材料である a-Si より成る感光層を有する感光体を用いることが研究されているが、なお熱転写における転写効率、機械的強度、熱的安定性等において不十分であつた。

10    [ 発明の開示 ]

本発明はかかる実情に鑑みてなされたものであり、本発明の第 1 の目的は外気の温度、湿度の影響をうけず、常に安定した鮮明な複写像をうることのできる画像形成方法を提供することにある。又本発明の第 2 の目的は転写効率の高い画像形成方法を提供することにある。

15    前記の目的は a-Si 層を構成要素とする像支持体上にトナー像を形成し、当該トナー像を中間転写体に転写して一次転写像を形成し、当該転写像をさらに別の転写体に熱転写して二次転写像を形成する画像形成方法により達成される。

20    本発明の特徴とするところは、像支持体として熱に強いとされかつ、鏡面に近い平滑な表面が容易に得られる a-Si 層を光導電層として用いたこと、及び像支持体上に形成されたトナー像を直接転写紙に転写することなく、  
25    中間転写体に転写するようにし、さらに中間転写体上の

(5)

- 一次転写像は転写紙等に熱的に転写されて二次転写像を形成し同時に定着するようにした点にある。かくすることにより、外気の温度及び湿度の影響をうけることなく安定したトナー像の転写定着を遂行することができ、しかも転写効率にすぐれ、得られる転写定着像の解像力が高く鮮明な画像が得られるという利点がある。さらには前記の如く転写効率がすぐれている外に感光体表面が平滑であるため、クリーニングが円滑に進行し、トナー汚染に基く感光体の疲労劣化がないなどの利点がある。さらにはトナー像の転写の際コロナ放電等の静電的手段を用いていないため静電荷像の減衰が少なく一度形成した静電荷像をくりかえし使用する所謂リテンション方式を適用することができる。この場合トナー像の形成に絶縁性トナーを用いることにより上記リテンション方式の効果は増大する。

- さらにはトナー像の転写方法が粘着転写及び熱時の圧着転写であつて、静電的転写手段を不用としているため、像支持体上に形成されたトナー像がズレ、破損、変形をうけることなく転写体上に転写され、良質の複写画像が得られるという利点がある。さらに追記すれば、導電性のトナーを用いた場合は、特にトナー像が静電荷像の電荷の量に応じて形成されるため、比較的の高い表面電位が形成されにくい $\alpha$ -Si感光層の場合又は感光層が薄くて表面電位が低い場合等においても良質のトナー像が得られるという利点がある。

(6)

以下、本発明を更に詳細に説明する。

### 像支持体

像支持体の構成要素である a-Si 層は、a-Si のみから成つていてもよいが、少なくともその表面層部分にフッ素が含有されていることが好ましい。

このようなフッ素含有 a-Si 層を用いた場合は、転写工程において加熱されて軟化若しくは溶融したトナーの当該 a-Si 層に対する離型性が高くなり、従つてトナー像が a-Si 層より完全に分離して転写紙に付着転写されるようになるため、高い転写効率が得られ、かつ、画像濃度の高い鮮明な画像が得られる。更に、転写後の像支持体に残留するトナーがクリーニング装置（第 3 図参照）により十分に除去され、従つて、常に良好な画像を形成することができる。又、前記 a-Si 層はフッ素を含有することによつて機械的強度が大きくなるため耐刷性が著しく向上する。更に当該 a-Si 層の耐熱性が向上するため、加熱転写を繰り返しても a-Si 層の特性が劣化変動することがない。従つて、フラッシュヒーター等による加熱のように、a-Si 層の表面部分のみの温度が上昇するような加熱方式による転写に特に有効である。又、前記 a-Si 層は湿度の影響を受けにくく、従つて、高湿度雰囲気においてもその特性が安定に維持される。

そして、a-Si は、光導電性を有するためには、その非晶質という原子配列構造の特異性から不可避免的に生ずるダングリングボンドが水素等の原子によつて封鎖され



(7)

たものであることが必要であるが、フッ素はこのダング  
リングボンドの封鎖に寄与し得るものであるので、当該  
フッ素を化学的に安定な状態で a-Si 中に含有せしめる  
ことができ、従つて、単に離型油を塗布せしめた状態若  
しくは単に含浸せしめた状態とは異なり、上述の作用効  
5 果が長期間に亘つて安定に得られる。

このような良好な特性を得るためにこの a-Si は、既  
述のように水素が含有されたものとされる。ここに当該  
表面層部分におけるフッ素の含有割合は 0.01 ~ 20 原  
10 子%、水素の含有割合は 0.01 ~ 40 原子% の範囲であ  
り、しかもフッ素と水素との合計が 0.01 ~ 40 原子%  
の範囲内であることが好ましい。

このように、a-Si 層がフッ素を含有する場合は、少  
なくとも表面層部分がフッ素を含有するものであればよ  
く、又、a-Si 層全体がフッ素を含有するものであつて  
15 もよい。更に a-Si 層は、フッ素を含む場合に限らず、  
これを含まない場合であつても、電荷保持能、耐熱性、  
機械的強度の向上のために、炭素、酸素、窒素等を含有  
せしめたものとすることもできる。

20 以上のような a-Si 層を構成要素とする像支持体とは、  
少なくとも a-Si 層をその上層として有する光導電性感光  
体であり、かかる感光体の層構成の一態様としては、基  
板上に高抵抗のプロッキング層を設け、この上に活性水  
素の存在下でグロー放電法、スパッタ法、真空蒸着法等  
25 により a-Si 層を設けたものがある。



(8)

但し、上記感光体において基板上のプロツキング層を a-Si 層上に設けることもできる。

さらに上記 a-Si 層が、例えばアルミニウム、インジウム、ガリウム、砷素等の周期律表第Ⅲ族元素によりドーピングされた P 型 a-Si 層、又は、例えば磷、砒素、アンチモン等の周期律表第Ⅴ族元素がドーピングされた N 型 a-Si 層を含むものであつてもよい。又、別の態様としては a-Si 層の下層に、例えばセレン又はセレン合金蒸着層、ポリビニルカルバゾール、ビスアゾ染料、ピリリウム染料もしくは多環キノン染料等の有機光導電材料を含む感光層、酸化亜鉛、硫化カドミウム等の無機光導電材料を樹脂中に分散して有する感光層等を含む複合感光体であつてもよく、これらの種々の態様の感光体には、最上層に機械的強度大なる極く薄層の保護層を設けることもできる。

本発明の像支持体の一般的製法としては、通常基板上にプロツキング層を設け、この上に感光層を設けるようにしている。前記プロツキング層の形成は、例えば、アルミニウムもしくはステンレス鋼等の基板表面を、陽極酸化法、酸化処理法、プラズマ酸化法等により酸化する方法、又は、真空槽内において酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、窒化シリコン、弗化マグネシウム、硫化亜鉛等の絶縁性物質を薄層（例えば 500～5000 Å）に堆積せしめる方法等がある。このようにして形成されたプロツキング

(9)

層上には例えば蒸着法、グロー放電法、スパッタ法、イオンプレーティング法等により a-Si 層が形成される。

- 蒸着法はシリコンを蒸着せしめる方法であつて、例えば、 $10^{-2} \sim 10^{-7}$  Torr の真空槽内においてシリコン
- 5 蒸発源を電子銃加熱法、抵抗加熱法、誘導加熱法等のいずれかの加熱手段により加熱してシリコンを蒸発せしめ、これに対向して配置された基板を約  $150 \sim 500^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $250 \sim 450^\circ\text{C}$  に加熱し、 $0\text{KV} \sim -10\text{KV}$ 、好ましくは  $-1 \sim -6\text{KV}$  の電圧を印加し、前記蒸発した
- 10 シリコンを基板に向つて飛翔せしめ、一方活性化した水素を真空槽内に導入して水素によりタンダリングボンドが封鎖された a-Si 層を形成するようにすればよい。この場合シリコン蒸発源の外に前記周期律表第 III 族又は第 V 族元素の蒸発源を真空槽内に配置して加熱蒸発させて
- 15 これらの元素によりドーパされた a-Si 層とすることができ。そしてフッ素を含有する a-Si 層を形成するためには、真空槽内に水素ガスとフッ素ガスとの混合ガスを導入すればよい。又、ドーピングのためには周期律表第 III 族又は第 V 族元素の蒸発源を用いて共蒸着せしめればよい。
- 20

このような方法によれば、形成される a-Si 中の水素及びフッ素の含有割合の制御が可能であつて好ましい像支持層を得ることができる。

- グロー放電法は、真空槽内にシランガスを導入し、グ
- 25 ロー放電によりシランガスを分解して活性シリコン及び

活性水素等を生成せしめ、その分解生成物を基板上に被着堆積せしめることによりダングリングボンドが水素により封鎖された a-Si 層を形成する方法である。フッ素を含有する a-Si を得るには、真空槽内にフッ素ガス、  
5 四フッ化シリコンガス等を更に導入せしめればよく、又ドーピングは、ホスフィン、アルシン、ジボラン等のドーピング用ガスを導入することによつて行なわれる。

スパッタ法は、真空槽内において、シリコン及び必要によりドーパされる周期律表第Ⅲ族又は第Ⅴ族の元素を  
10 ターゲットとし、水素ガス及び必要によりアルゴンガスを雰囲気ガスとしてスパッタリングを行ない、基板上に水素が導入された（必要により前記ドーピング剤がドーパされた）a-Si 層を堆積せしめる方法である。フッ素を含有する a-Si 層を形成する場合は、更に真空槽内に  
15 フッ素ガスをも存在せしめればよい。ドーピングもグロー放電法と同様の手段によつて達成される。かかる a-Si 層から成る感光層の厚みは通常  $1000 \text{ \AA} \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは  $5000 \text{ \AA} \sim 15 \mu\text{m}$  の範囲である。

なお前記したプロツキング層の形成は、a-Si 層を形成した後、同じ真空槽内で活性水素の代りに酸素ガスを導入しつつシリコンを蒸発飛翔させて酸化シリコン層を形成する方法でもよく、又前記した酸化アルミニウム等の絶縁性物質を蒸着する方法であつてもよい。又、a-Si 層上には耐熱性を向上するため、さらに前記した保護層を設けることができる。かかる保護層の厚みは 500  
25

Å ~ 1 μm の範囲とされる。

本発明の像支持体の製法の代表的 1 例を第 1 図及び第 2 図に基いて説明する。即ち、蒸着槽を構成するベルジャー 1 の上方には径 15 cm φ の中空アルミ製ドラム基体 4 を配置し、このドラム内には熱源 5 が内蔵され、かつ軸 13 を回転軸として回転可能に枢着されている。又ベルジャー 1 の下方には前記ドラム基体 4 に対向して酸化シリコン蒸発源 9 及びシリコン蒸発源 10 が配置されており、さらにはベルジャー 1 下方両側には放電管 8 及び当該放電管により生成される活性化水素及びイオン化水素を含む水素ガスをベルジャー 1 内に導入する導入管及び放電管 7 及び当該放電管 7 により生成される活性化酸素及びイオン化酸素を含む酸素ガスをベルジャー 1 内に導入する導入管が配置されている。ベルジャー底部には当該ベルジャー 1 内の真空度を制御するためのバタフライバルブ 2 を有する排気路 3 が設けられている。

まずベルジャー 1 内を真空ポンプにより排気路 3 を介して排気し、かつ放電管 7 の作用で活性化した酸素ガスを当該ベルジャー 1 内に毎分 50 cc の割合で導入して  $10^{-5}$  Torr の真空度とし、酸化シリコン蒸発源 9 を抵抗加熱方式で加熱蒸発せしめて前記ドラム基体 4 に酸化シリコンを 2 分間に亘つて蒸着せしめてプロツキング層を形成した。このときドラム基体はヒーター 5 により 300 °C に加熱され、電源 6 より -4 kV に電圧印加され、毎分 30 回転の回転下に蒸着された。かくして得ら

れた酸化シリコンから成るプロツキング層 1 2 の厚みは  
8 0 0 Å であつた。

次いで前記酸化シリコン蒸発源 9 の加熱及び酸素ガス  
の導入を停止したのち、真空ポンプにより排気し、代り  
5 に活性化された水素ガスを放電管 8 を介して導入し、 $1 \times 10^{-5}$  Torr の真空度とする。シリコン蒸発源 1 0 を  
電子銃加熱方式で加熱し、ドラム基体 4 を同様に回転し  
ながら、活性水素ガスを 5 0 cc/分 で導入しつつ 1 2 0  
分間蒸着を行い厚さ 1 5 ミクロンの a-Si からなる光導  
10 電性感光層 1 3 を前記プロツキング層 1 2 上に形成して  
感光体 1 1 を得た。

斯くして得られた第 2 図に示す如き本発明に係る電子  
写真感光体（試作感光体）1 1 の光導電層 1 3 の表面に、  
コロナ放電器により 5 秒間帯電操作を行なつて + 4 5 0  
15 V に帯電せしめたところ、暗減衰後の表面電位は + 300  
V であり、更に電位を半分にする半減露光量を測定した  
ところ 5 lux 秒であつた。

同様に本発明に係る a-Si 感光層においては負の静電  
荷像を形成して画像形成を行うこともできる。

20 そしてフッ素を含有する a-Si を形成するためには、  
水素ガス放電管 1 7 に水素ガスとフッ素ガスとの混合ガ  
スを供給し、或いは独立のフッ素ガス放電管を設けてこ  
れよりの活性フッ素及びフッ素イオンをベルジヤー 1 1  
内に導入すればよい。

25 尚、各蒸発源において突沸により蒸発源物質の粗大粒

塊が飛翔して蒸着基板 14 上に付着することを避ける必要があるが、そのためには、屈曲した蒸気路を形成する粗大粒塊飛散防止部材を利用すればよい。

### トナー像

- 5      本発明のトナー像を形成するために用いられる現像剤としてはトナーとキャリアとから成る二成分系現像剤及びトナーのみからなる一成分系現像剤とがある。

- 前記二成分系現像剤は下記のトナーとキャリアとから構成される。トナー用の樹脂としては、例えばスチレン  
10 樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ尿素樹脂、フェノールホルマリン樹脂等が挙げられるが、これらの樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上を適宜組合せて用いてもよい。又これらの樹脂の平均分子量は広い範囲のものが用いら  
15 れるが、通常は 5,000 ~ 1,000,000、好ましくは 10,000 ~ 200,000 であり、分子量の異なる 2 種以上のものを適宜配合して用いることができる。

- 又トナーに用いられる着色剤としては任意の適当な顔料または染料が使用される。これらのトナー着色剤は公  
20 知であつて、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロームイエロー、ウルトラマリーンプルー、デユボンオイルレッド、アニリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンプルー、マラカイトグリーンオクサレート、ラン  
25 プブラック、ローズベルガルおよびそれらの混合物等を

(14)

挙げることができる。これらの樹脂と着色剤とは、均一に予備混合されてから、加熱、熔融、練肉、冷却、粉碎する工程により製造される所謂練肉法によるか、トナー用樹脂単量体と共に重合に必要な成分およびトナー添加剤を混合し、例えば懸濁重合法により1～50 $\mu$ 、好ましくは5～30 $\mu$ の微細なトナー粒子が得られる。1 $\mu$ 以下はトナーフイルミング、画像カブリの原因となり、50 $\mu$ 以上は画質のアレに連なり好ましくない。なお、トナー中に含有される着色剤のうちカーボンブラックが最も一般的であり、通常トナー中3～20重量%含有され、又かかるトナーとしては、一般に $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の高抵抗を有するものが実用化されている。

トナーと共に現像剤を構成するキャリアとしては、コバルト、鉄、ニッケルのような金属；アルミニウム、コバルト、鋼鉄、鉛、マグネシウム、ニッケル、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金及びその混合物；酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化チタン、及び酸化マグネシウムのような金属酸化物を含む金属化合物；チッ化バナジウム、チッ化クロムのような耐火性チッ化物；炭化タングステン及び炭化シリカのような炭化物；フェライト及びそれらの混合物等の強磁性物質又は容易に磁化しうる物質が用いられ、通常50～500 $\mu$ の平均粒径を有するものが用いられる。



又一成分系現像剤としては、前記二成分系現像剤用トナーに用いられたものと同様の樹脂中に、 $1\mu$ 以下の微細な強磁性又は磁化しうる材料及び必要によりカーボンブラックその他の着色剤を添加し、前記二成分系現像剤の場合と同様、練肉法又は造粒重合法により製造することができる。

なお磁性を有する材料としては、前記二成分系現像剤用キャリアの材料の類似のものが使用されるが、好ましくはマグネタイト（四三酸化鉄）が賞用される。かかる一成分系現像剤には磁性材料がトナー中20～80重量%加えられるが、現像剤中の主成分となるトナーが絶縁性のものとするときは、磁性材料の含有量は20～70重量%であり、導電性のものとするときは磁性材料を80重量%迄増加してもよいが、むしろ粒子表面にカーボンブラック等の導電剤を融着被覆させるのがよい。

又前記一成分系現像剤及び二成分系現像剤用トナーには前記した樹脂、着色剤、磁性体の他さらに必要に応じてオフセット防止剤、プレポリマー、電荷制御剤、流動化剤あるいは液体樹脂等を添加することができる。

前記トナーにオフセット防止剤を用いることは、画像形成部材から転写体へ、さらに転写体から転写紙へのトナー像の転写に際してオフセット現象を発生させることがなく有利である。これらのオフセット防止剤としては低分子量オレフィン重合体、脂肪酸およびその金属塩、高級アルコール、脂肪酸アミド、ロウ、パラフィンワツ

クス等が挙げられる。低分子量オレフィン重合体は、単量体成分としてオレフィンのみを含有するオレフィン重合体または単量体としてオレフィン以外の単量体を含有するオレフィン共重合体であつて低分子量のものである。

- 5 単量体成分としてのオレフィンには、たとえばエチレン、プロピレン、ブテンー1もしくは不飽和結合の位置を異にするそれらの同族体または例えば3-メチル-1-ブテン、3-メチル-2-ペンテン、3-プロピル-5-メチル-2-ヘキセン等のそれらに分岐鎖としてアルキル基を導入されたもの等あらゆるオレフィンが包含
- 10 される。

- また、オレフィンと共に共重合体を形成する単量体成分としてのオレフィン以外の単量体としては、例えばビニルメチルエーテル、酢酸ビニル、テトラフルオロエチ
- 15 レン、塩化ビニリテン、塩化ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタアクリル酸メチル、メタアクリル酸ステアリル、メタアクリル酸N,N-ジメチルアミノエチル、アクリル酸、アクリルニトリル等を挙げることができ、エチレンープロピレン共重
- 20 合体、プロピレンーペンテン共重合体、プロピレンー酢酸ビニル共重合体、プロピレンーアクリル酸エチル共重合体、プロピレンーメタアクリル酸共重合体、エチレンープロピレンー酢酸ビニル共重合体等の2種またはそれ以上の単量体を含有する共重合体が低分子量オレフィン
- 25 重合体として使用される。

これらの低分子量オレフィン重合体の分子量は通常の高分子化合物で云う低分子量の概念に含まれるものであればよいが、一般的には平均分子量で1,000~45,000である。これらの低分子量オレフィン重合体の軟化点が  
5 100~180℃、特に130~160℃を有するものが好ましい。但し、前記軟化点はJIS K 2531-196に規定される環球法で測定される。これらの低分子量オレフィン重合体の使用量はトナーの樹脂成分100重量部当り1~20重量部、好ましくは3~15重量部  
10 である。

脂肪酸およびその金属塩としてはカプリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸およびそれらのカルシウム、亜鉛、鉛等の金属塩、高級アルコールとしてはラウリルアルコール、ステアリルアルコール、  
15 ベヘニルアルコール等、脂肪酸アミドとしてはラウリン酸アミド、ミリスチン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、ビスラウリン酸アミド、ビスステアリン酸アミド等、ロウとしてはラウリルステアレート、ステアリルステアレート、パルミチルオレエート等、  
20 ラフィンワックスとしては天然パラフィン、合成パラフィン、塩素化パラフィン等が挙げられる。

これらの低分子量オレフィン重合体以外のオフセット防止剤の添加量はトナー総重量に対して0.1~65重量%、好ましくは0.2~20重量%が通常用いられる範囲  
25 である。

使用されるプレポリマーとしては、ブタジエン系ポリマーの他、エチレン-アクリル酸アリル共重合体、アクリル酸重合体、アクリル酸ブチル-メタアクリル酸共重合体、 $\beta$ -スルホステレン重合体、桂皮酸ビニル重合体、  
5 等が挙げられ、これらのプレポリマーの分子量は1,000以上、好ましくは2,000~2,000,000、特に好ましくは5,000~1,000,000であり、また添加量は樹脂100重量部当り5~95重量部、好ましくは10~70重量部が通常使用される範囲である。その他種々のトナー用添加剤が本発明のトナーに用いることができる。

#### 画像形成方法

本発明において前記 $\alpha$ -Si感光体及び現像剤を用いて画像を形成するには、初づ前記感光体上に電子写真法にもとづいて一様な帯電及び像様の露光を施すか、又は  
15 前記感光体上に信号電荷を付与して静電荷像を形成し、これを前記二成分系又は一成分系現像剤で現像してトナー像を形成する。このトナー像は一般に平滑なエラストマー層より成る転写層を有する中間転写体に一次転写され、さらにこの転写されたトナー像は当該中間転写体が  
20 回動した別の位置で転写紙等に加熱圧着により二次転写され、同時に定着されてコピー像が形成される。かかる画像形成方法を用いることにより、像支持体上に形成されたトナー像は高湿度条件に影響をうけることなく、三次元的なトナー粒子累積体の歪み、崩壊又は散乱を伴う  
25 ことなく忠実に転写され、高解像力のコピー像を形成す

ることができる。

- 前記トナー像が押圧転写又は粘着転写される中間転写体（以下、本発明の転写体と称する）としては、トナーを転写するものであればいかなるものであつてもよく、
- 5 通常は、少なくとも転写体表面（転写層）が天然ゴム、ウレタンゴム、スチレンーブタジエンゴム、シリコンゴム、エチレンープロピレンゴム、フッ素ゴムからなる転写体を使用されるが、シリコンゴムでは、特に低温加硫又は室温加硫によつてえられたものが適している。この
- 10 天然ゴムは、ポリシス-1, 4-イソプレンが主体の通常の天然ゴムであり、ウレタンゴムは、ジイソシアネートとグリコール類またはジアミン類との反応によつて生成するウレタン結合を構成単位とするゴムであり、例えば、マルコラン〔Vulkollan、住友バイエルウレタン
- 15 （株）製〕、ハイブレン〔三井東圧化学（株）製〕、デスモパン〔住友バイエルウレタン（株）製〕、パラブレン〔日本ポリウレタン（株）製〕、エスタン〔Estane、グッドリッチ社製〕、アディブレン〔Adiprene、デュボン社製〕として市販されており、スチレンーブタジエン
- 20 ゴムは、スチレン単量体とブタジエン単量体の共重合体で、通常はブタジエン単量体成分が多い。シリコンゴムには種々のシリコンゴムがあるが、メチルシリコンゴム、メチルフエニルシリコンゴム、メチルビニルシリコンゴム、メチルフエニルシリコンゴム等が通常用いられる。
- 25 フッ素ゴムは、ポリマー分子内にフッ素原子を含むもの

(20)

であり、例えば三フッ化エチレン-フッ化ビニリデン共重合体、五フッ化プロピレン-フッ化ビニリデン共重合体、六フッ化プロピレン-フッ化ビニリデン共重合体〔例えば、バイドン、デュボン社製〕、塩化三フッ化エチレン-フッ化ビニリデン共重合体、含フッ素ニトロソゴム、1,1-ジヒドロパーフルオロブチルアクリレートゴム等が通常用いられる。

この他、転写層用材料としては合成天然ゴム〔カリフレックス I R、シエル化学(株)製〕、エチレン-プロピレンゴム〔ノーデル、デュボン社製〕、アクリロニトリル-ブタジエンゴム〔ハイカー、日本ゼオン(株)製〕、有機ポリサルファイドゴム〔チオコール、チオコール(株)製〕、アクリル酸エステル共重合体ゴム〔ハイカー 4021、グッドリッチ社製〕、有機ポリシロキサンゴム〔信越シリコン、信越化学(株)製〕等が挙げられる。

これらの材料より構成される転写層は、その表面が滑面で、且つ高弾性体であるのが好ましく、ゴム硬度で5〜70°が好ましい。

シリコンゴムとしては、KE-40、41、42、42S、KE-441、44、45、45S、KE-471、47、48、KE-67、103、1205、1206、1300、1600、KE-12、16、17、62、1091、1093、1400(いずれも室温加硫型)、KE-104、106、1201、1202、1204、KE-1212、1800(いずれも低温加

硫型) [ いずれも信越化学(株)製 ] が市販されている。

本発明の転写体には、基体としてのステンレススチール、ニッケルベルト等の金属、ポリエステル、ポリイミド、ポリイミドアミド、ポリスルホン等の高分子フィルム上に前記転写層材料を設けたものが通常用いられる。

通常これらの転写体のトナー付着量には上限があり、例えばシリコンゴム KE-1800 (ゴム硬度 40°) からなる厚さ 50  $\mu$  の転写層には最大限 1.0  $\text{mg}/\text{cm}^2$  のトナー量を付着させることができる。又、トナー中の着色剤の含有量により異なるが、転写体のトナー付着量 0.7  $\text{mg}/\text{cm}^2$  が画像濃度 1.0 に相当する。

本発明の転写体は、後述する第 3 図に示す如く画像形成部材と共に回転するローラ型であつても、また第 4 図に示す如く画像形成部材と共に回転する少なくとも 2 本の回転ローラに掛渡された無端状ベルトであつてもよい。トナー像を転写した転写体は必要に応じてあらかじめ加熱され、転写紙にトナー像を転写し、トナー像は転写と同時に定着され永久像とされる。

次に本発明を図によつて説明する。

第 3 図に於て、静電荷像形成部 21 によつて、回転ドラム基体 4 上の感光層 13 上に形成された像様の静電荷像が現像部 23 に移動して来る。現像部 23 に於ては、現像スリーブ 23a 内に設けられた磁石によつて、トナー 23b はスリーブ 23a 上に穂立ちして感光層 13 に向つて回転し、途中穂切器 23c によつて一定高さに切

02

揃えられ、静電荷像から一定距離を保つて対峙し、静電荷像によつて、トナー粒子累積柱である穂の先端に逆電荷が誘起され、トナー粒子は静電荷像の電荷量に比例して遂次荷像側へ移籍し、トナー像を形成する。

- 5      このようにして形成されたトナー像は、三次元的トナー粒子累積体の構造強度の許容範囲内で、感光層 13 に対し約 0.1  $\mu$ m で接触している転写ローラ 24 に転写される。トナー像は、複写紙 27 への転写点近くで、赤外線ヒーター 25 によつて加熱され離型性となり、転写
- 10   ローラ 24 と該ローラ 24 に押着けられている押圧ローラ 26 の間を通る複写紙 27 に転写され、定着される。

- トナー像を転写ローラ 24 に転写した感光層 13 は除電部 28 で除電され、クリーニング装置 29 で残留トナーが除去され、次のプロセスに使用される。第 3 図の装置において、静電荷像形成部 21、除電部 28 およびクリーニング装置 29 を不作動状態にすると転写ローラ 24 への転写に際して静電荷像が破壊されないので、同じ像様のトナー像が形成することができるいわゆるリテンションが可能になる。
- 15
- 20

- 第 4 図に示す装置に於ては、転写体に転写ベルトを使用する例である。転写の際、トナーの三次元的粒子累積体に対するスクイーズベクトルが最小になるよう考慮してある。第 3 図で説明した実施例と同様に形成されたトナー像は、転写ローラ 30 によつて、感光層 13 への接
- 25



(23)

触を約 0.1 5 ㎄ / ㎠ に調整されている転写ベルト 3 3 に  
 転写される。この転写ベルト 3 3 は転写ローラ 3 0 およ  
 びテンションローラ 3 2 の間に掛渡されており、感光層  
 1 3 上のトナー像は転写ローラ 3 0 の圧接により転写ベ  
 5 ルト 3 3 に押圧転写および粘着転写される。このトナー  
 像を転写した転写ベルト 3 3 は矢印方向へ移動し、複写  
 紙 2 7 への転写点近くで、赤外線ヒーター 2 5 によつて  
 加熱され、離型性となり、転写ローラ 3 1 と押圧ローラ  
 2 6 との間を通る間に転写ベルト 3 3 から複写紙 2 7 に  
 10 転写される。

第 4 図に示す装置が第 3 図と同様リテンション可能で  
 あることは云うまでもない。

尚、複写紙 2 7 へトナー像を転写した後の転写ベルト  
 3 3 はベルトクリーニング装置 3 4 で、残留したトナー  
 15 および複写紙の紙粉等をクリーニングし、さらに転写ベ  
 ルト 3 3 は除電装置 3 5 で該ベルトの転写面を除電する  
 ことができる。このクリーニング方法としてはフェルト  
 等を外周面に設けたローラあるいはゴム製ブレード、高  
 分子材料製または金属製スクレーパが用いられる。

20 また、除電装置としてはコロナ放電器または導電性線  
 維からなるリボン等がよく用いられる。

これらのベルトクリーニング装置および除電装置は第  
 3 図に示した装置にも適用可能であることは明らかであ  
 る。

25 [ 図面の簡単な説明 ]



第 1 図は本発明の感光体の製造装置を示す縦断面図、  
第 2 図は本発明の感光体の層構成を示す縦断面図、第 3  
図及び第 4 図は本発明の作像プロセスを示す配置図であ  
る。

5   〔 発明を実施するための最良の形態 〕

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本  
発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

実施例 1

第 1 図の製造装置で製造され、第 2 図の層構成で製造  
10   された前記試作感光体を 4 枚用意し、その中の 1 枚を第  
4 図の複写装置に組み込み、常温、常湿（20℃RH60  
%）で画像を形成した。

まず静電荷像形成部 21 では +6KV に直流電圧を印加  
したコロナ放電器が用いられ、感光体 11 の感光層 13  
15   上に正の一樣な電荷が付与され、次いで像様の露光が施  
されて静電荷像が形成された。この静電荷像は磁気ブラ  
ンシュ現像部 23 により、下記導電性トナーより成る一成分  
系現像剤により現像されてトナー像が形成された。

一成分系現像剤（導電性トナーより成る）

20	スチレンアクリル樹脂	40 重量部
	マグネタイト粉 (0.1 $\mu$ )	60 重量部

これらの材料を混合、熔融、練肉、冷却、粉碎及び分  
級する練肉法により平均粒径 15  $\mu$  のトナー原料を製造  
し、これを 300℃ の熱風中でカーボンブラックが融着  
25   したトナーを得、これを現像剤とした。

(25)

かくして形成されたトナー像は同じく常温、常湿下で以下の転写工程により転写及び定着して最終画像を形成するようにした。即ち、ポリイミド製ベルト上に信越化学社製シリコンエラストマーKE-1800で被覆された転写ベルト33を毎秒200mmの速度で搬送下に、当該ベルト上に転写ローラ30の作用で押圧転写され、ヒーター25によりトナーの定着温度又はそれ以上の温度に加熱されつつ、転写ローラ31及び押圧ローラ26の挟持圧着により普通紙（樹脂加工などを施していない）から成る転写紙27に転写され、同時に定着されて画像を形成し、これを試料1とした。

又他の1枚の試料感光体を用い30℃、RH80%の条件で操作するようにした他は試料1と同様にして画像（試料2）が形成された。別に残りの2枚の試料感光体を用いて下記処方之二成分系現像剤により現像する他は試料1及び試料2と同様にしてそれぞれ画像（試料3及び試料4）を形成した。

二成分系現像剤（絶縁性トナーとキャリアとから成る）

20	スチレンアクリル樹脂	100重量部
	カーボンブラック	7重量部
	バリファースト3804(オリエント化学社製)	2重量部

これらの材料を用いて同じく練肉法で製造し平均粒径15μmのトナーを得、これの5部と平均粒径80μmの四三酸化鉄粉キャリア100部とを混合して現像剤を調整した。



(26)

上記作像法により得られた4種類の画像（試料1、試料2、試料3、試料4）の解像力、画質、及び転写状況を、◎（極めて良好）、○（良好）、△（やや不良）、×（不良）、××（極めて不良）の5段階に区分して評価し、その結果を第1表に示した。

又、試料1、試料2、試料3及び試料4から成る4種類の本発明の画像形成方法において、中間転写を介した転写定着方法に代えて、コロナ放電器による静電的転写方法により直接普通紙より成る転写紙に転写し定着する方法を用いた他は前記4種類の画像形成方法と同様にして4種類の画像を得た。これを試料5、試料6、試料7、試料8（比較用）とし、これらの解像力、画質及び転写状況を前記と同様に評価して同じく第1表に示した。この第1表より本発明の画像形成方法により得られた画像は、比較用画像形成方法により得られた画像に比し、初期の画像において、又、後述するように連続して画像を形成したときにも著しくすぐれていることがわかる。

第 1 表

試料No	特性	解 像 力	画 質	転 写 状 況
本 発 明	1	◎	◎	◎
	2	◎	◎	◎
	3	◎	◎	◎
	4	◎	◎	◎
比 較	5	×	×	×
	6	××	××	××
	7	○	○	○
	8	△	△	△

(27)

なお第1表の試料1、試料2、試料3及び試料4を得る本発明の画像形成方法及び、試料7及び試料8を得る比較用画像形成方法はそれぞれ除電部28及びクリーニング装置29を駆動して10,000回に亘り連続して画像形成が進められた。その結果、本発明の画像形成方法を用いた試料1、試料2、試料3及び試料4については解像力、画質、転写状況の変化は極めて少なかった。これに比して絶縁性トナーで画像を形成した比較用試料7及び試料8について初期の画像は比較的良好であつたが、比較用試料7については5,000回付近より、比較用試料8については3,000回付近より上記特性が目立つて低下した。

次にアルミドラム上にセレンーテルル(テルル含有量5重量%)から成る60 $\mu$ 厚の蒸着感光層を設けた感光体を用いた他は試料1、試料2、試料3及び試料4と同様にして4種類の画像を形成した。これらの画像は初期において良質の画像が得られたが、1000回付近よりいづれも画質の低下が目立つようになつた。これは既述したように転写紙への熱転写が通常100~200℃の高温で行なわれるため、中間転写体も加熱され、例えば70℃付近の高温を保持したまま感光体表面に接続しセレンーテルル感光層を熱的に劣化せしめるためと判断される。

## 実施例2

直径15cmのアルミニウムドラムの外周面に厚さ500Åの酸化アルミニウムより成るプロツキング層を形成し

(28)

たものを蒸着基板として用い、第1図に示した構成の装置により、6原子%のフッ素を含有するa-Siより成る厚さ1 $\mu$ の表面層部分を有し他の部分はフッ素を含有しないa-Siより成る、全体の厚さが16 $\mu$ のa-Si層を形成して、第2図に示す構成の感光体を製造した。前記感光体のa-Si層中における水素含有割合は8原子%である。

次に、この感光体を用い、実施例1の試料1と同様にして画像を形成し、これを試料9とした。

又、フッ素を含有するa-Siより成る表面層部分を有さないほかは、試料9と同様の感光体を用い、これを試料10とした。又、試料10と同様の感光体の表面にシリコンオイルを塗布したものを、これを試料11とした。

上記作像法により得られる3種類の画像(試料9、試料10、試料11)と同様の画像を10万回に亘り連続して形成を行ない得られた画像を、画像濃度、カブリ及び鮮明度の点で評価した。

結果は次表に示す通りである。

20

第2表

試料No	100コピー後			10万コピー後		
	画像濃度	カブリ	鮮明度	画像濃度	カブリ	鮮明度
9	◎	◎	◎	◎	◎	◎
10	○	◎	◎	○	○	○
11	◎	◎	○	○	○	△

25

(2)

表中、「◎」は極めて良好なこと、「○」は良好なこと、「△」はやや不満足であることを示す

試料 9 におけると同様にプロツキング層を設けたアルミニウムドラムの外周面に、4 原子のフッ素を含有する a-Si より成る厚さ 15  $\mu$  の a-Si 層を形成して、第 2 図に示す構成の感光体を製造し、これを用いて試料 9 と同様にして画像の形成及びその評価を行なつたところ、試料 9 におけると同様に良好な結果が得られた。

10

15

20

25



(30)

## 請 求 の 範 囲

1. アモルファスシリコン層を構成要素とする像支持体上にトナー像を形成し、当該トナー像を中間転写体に転写して一次転写像を形成し、当該転写像を別の転写体  
5 体に熱転写して二次転写像を形成することを特徴とする画像形成方法。
2. 前記アモルファスシリコン層が、水素と少なくともその表面層部分にフッ素を含有したアモルファスシリコンから成る層である請求の範囲第1項記載の画像形成方法。  
10
3. 前記アモルファスシリコン層において、少なくともその表面層部分におけるフッ素の含有割合が0.01～20原子%、水素の含有割合が0.01～40原子%であり、かつフッ素と水素との合計が0.01～40原子%である請求の範囲第2項の画像形成方法。  
15
4. 前記アモルファスシリコン層が、周期律表第Ⅲ族元素によりドーブされたP型アモルファスシリコンを含有して成る請求の範囲第1項又は第2項記載の画像形成方法。
- 20 5. 前記アモルファスシリコン層が、周期律表第V族元素によりドーブされたN型アモルファスシリコンを含有して成る請求の範囲第1項又は第2項記載の画像形成方法。
- 25 6. 前記像支持体が、基板上に設けた感光層と該感光層上に設けたアモルファスシリコン層とから成る請求の



(31)

範囲第 1 項、第 2 項、第 4 項又は第 5 項記載の画像形成方法。

7. 前記像支持体が、前記基板と感光層との間にプロセッシング層を介在せしめたものから成る請求の範囲第 6 項記載の画像形成方法。

8. 前記トナー像の形成に供せられる現像剤が、絶縁性トナーを成分とする現像剤である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の画像形成方法。

9. 前記トナー像の形成に供される現像剤が導電性トナーを成分とする現像剤である請求の範囲第 1 項又は第 2 項記載の画像形成方法。

15

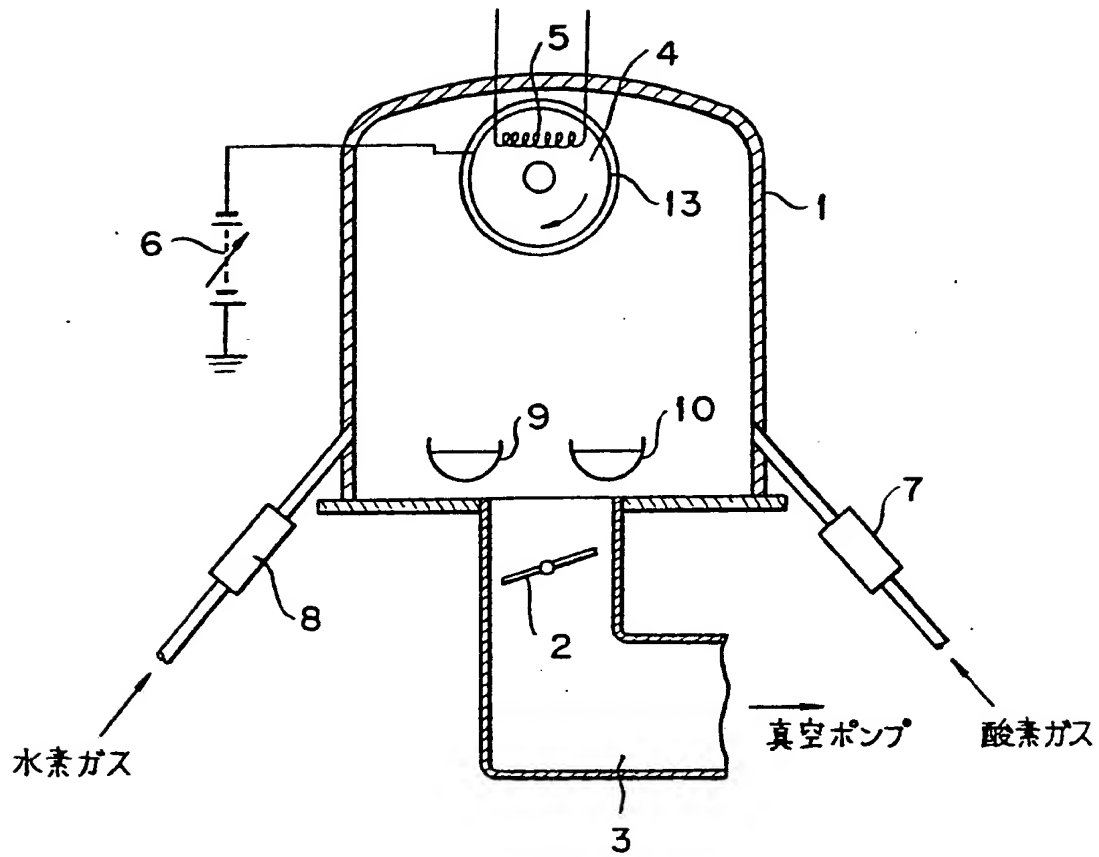
20

25

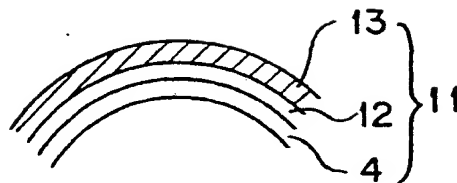


(1)

第 1 図

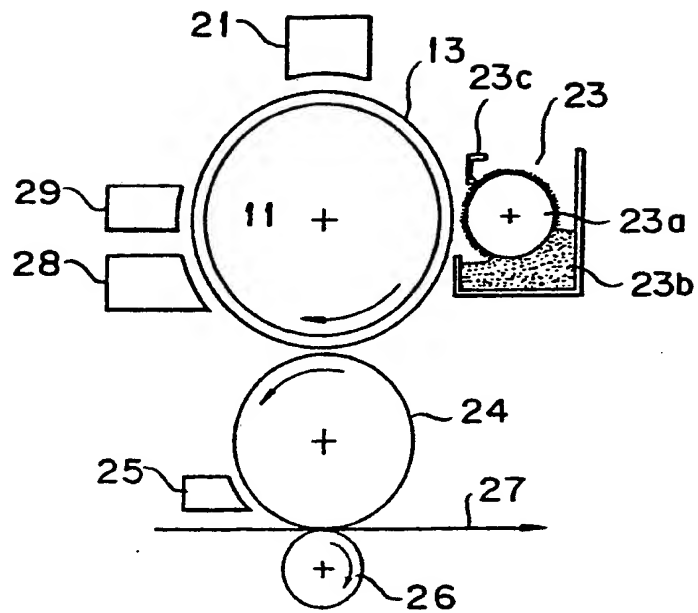


第 2 図

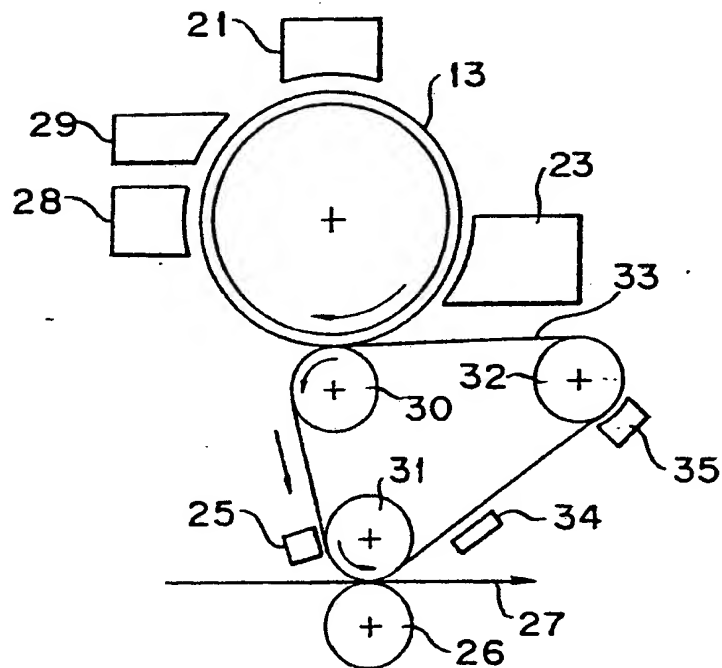


(2)

第 3 図



第 4 図



(3)

	参 照 数 字	説 明
	1	ペルジヤー
	4	ドラム状基体
	5	ヒーター
5	7, 8	放 電 管
	9, 10	蒸 発 源
	11	感 光 体
	12	フロッピング層
	13	感 光 層
10	21	静電荷像形成部
	23	現 像 部
	23 a	スリープ
	23 b	ト ナ ー
	23 c	穂 立 器
15	24	転写ローラ
	25	ヒーター
	26	押圧ローラ
	27	転 写 紙
	28	除 電 部
20	29	クリーニング装置
	30, 31	転写ローラ
	32	テンションローラ
	33	転写ベルト
	34	ベルトクリーニング装置
25	35	除電装置